



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47126

15/00
Kl. 40 a, 26
Kl. internat. C 22 b

Metallurgical Processes Limited

Nassau, Bahamas

The National Smelting Company Limited

London, Wielka Brytania

Metallurgical Development Company*)

Nassau, Bahamas

Sposób odzyskiwania miedzi z mieszaniny materiałów zawierających miedź, cynk i ołów

Patent trwa od dnia 14 września 1962 r.

Pierwszeństwo: 25 września 1961 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania miedzi z materiałów tlenkowych, zawierających cynk, ołów i miedź przez obróbkę w przedmuchowym piecu do wytapiania cynku.

Głównym celem tego sposobu jest odzyskiwanie miedzi z mieszaniny materiałów zawierających miedź, cynk i ołów, jest również znane, że miedź może być odzyskana w postaci, nadającej się do dalszej przeróbki w dowolny znany sposób w celu uzyskania miedzi metalicznej.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Stephen William Kenneth Morgan i Wolfgang Josef Poskel.

Głównym składnikiem wsadu takiego pieca przedmuchowego jest poza paliwem węglowym zwykle materiał tlenkowy taki, jaki otrzymuje się np. przez spiekanie w urządzeniu Dwight Lloyda. Materiały wsadowe pieca przedmuchowego zawsze korzystnie zawierają pewną ilość ołowiu, który w większej ilości jest odzyskiwany w postaci metalicznej. Mieszanina koncentratów ołowiu i cynku może więc być z korzyścią przetapiana. Ołów, który jest usuwany z pieca razem z żużłami, ma pożądane właściwości gromadzenia małej ilości srebra, złota i miedzi obecnych w materiałach wsadowych. W razie nieobecności ołowiu te wartościowe metale mogłyby być zupełnie stracone.

Znane jest, że odzyskiwanie miedzi zawartej w spieczonych materiałach zawierających cynk (nazwanych w dalszej części opisu jako spieki) w postaci roztworu siarczków może być zasadniczo osiągnięte, gdy ciężary ołowiu i miedzi zawartych we wsadzie są prawie jednakowe. Małe ilości miedzi są również zawarte w ołowiu.

Nawet w przypadku tylko małej zawartości miedzi nie całkowita jej ilość może być oddzielona z ołowiu; miedź zawsze rozdziela się pomiędzy fazą ołowiu i fazą roztworu siarczków. Jest to zrozumiałe, gdyż pomijając już zawartość siarki w przerabianych spiekach używane zwykle paliwo węglowe zawiera pewną ilość siarki.

I tak koks hutniczy z zagłębia Welsh zawiera około 1% siarki, która może być wystarczająca do wytworzenia siarczku miedzi przy zawartości w spiekach 1—2% miedzi. Z drugiej zaś strony jest znane, że miedź i ołów dają się mieszać wzajemnie w różnych stosunkach w temperaturze garu pieca, to znaczy w temperaturze powyżej temperatury krytycznej (990°C) tego układu stopowego. Wskutek tego cała miedź może być przypuszczalnie rozpuszczona w ołowiu. Nie posiada się tu wystarczających danych, aby przewidzieć zachowanie się układu Pb—Cu—S w procesie piecowym.

Wyżej omówione rozważania mogą być zastosowane do wynalazku niniejszego. Ponieważ metale (ołów i miedź) i żużle różnią się pod względem gęstości o około 7 g/mililitr, przeto ulegają one łatwemu rozdzieleniu; różnica gęstości roztworu siarczków i żużli jest znacznie mniejsza i wynosi tylko około 1 g/mililitr. Z tego względu dążenie do przeszkodzenia osadzaniu się gęstej fazy ciekłej powoduje osadzanie roztworu siarczków bardziej niż osadzanie metali. Znane jest, że przy topieniu miedzi zawartość miedzi w żużlach jest większa, niż ilość miedzi wymagana do wytworzenia równowagi. Według zdania wytapiający miedzi taka duża zawartość miedzi w żużlach może spowodować tworzenie się zawiesziny roztworu siarczków i wskutek tego niewystarczające osadzanie się metali odpowiednio do obecności w żużlach kryształów magnetytu.

Stwierdzono obecnie, że przy przetapianiu w przedmuchowym piecu mieszaniny tlenków miedzi, ołowiu i cynku, część miedzi jest odzyskiwana w postaci roztworu siarczków przy stracie miedzi w żużlach więcej, niż zdolność rozpuszczania miedzi i jej związków w różnych rodzajach żużli. Ponadto stwierdzono, że tę straconą miedź można zredukować przez rozpuszczanie jej kryształów dzięki dodatkowi małej ilości top-

nika, szczególnie krzemionki w sposób opisany wyżej. Takie dodatki nie wpływają niekorzystnie na odzyskiwanie cynku.

We wszystkich punktach szybu pieca przedmuchowego w sąsiedztwie dysz zachodzą między gazami i cząstkami lub kawałkami spieczonych materiałów pożądane i niezbędne reakcje; doprowadzanie ciepła do spieków i utrata z nich cynku następuje szybciej gdy każdy kawałek spieczonych materiałów jest pokryty cienką błonką żużli. Gdy wytworzą się niekorzystne warunki, to reakcja jeszcze przebiega jakkolwiek bardzo wolno, wskutek czego ewentualnie następuje roztopienie każdego osobnego kawałka spieków tak, iż żużle utworzone ze stopionych spieków i z pewnej ilości tlenku cynku płyną ponad koksem lub innym paliwem węglowym i spadają do przestrzeni poniżej strefy dysz. Poniżej pasa dysz nie zachodzą reakcje, gdyż tam nie przepływają gazy.

Zatem im bardziej opóźnia się proces topienia przez podwyższenie temperatury solidusu spieczonej skały płonnej, tym ewentualnie gorętszymi stają się żużle i następuje tym większe ułatwienie się cynku. Żużle końcowe spuszczone z pieca składają się ze spieczonej skały płonnej i z pewnej ilości rozpuszczonego tlenku cynku oraz popiołu paliwa węglowego, jak również z pewnego topnika dodawanego jako część wsadu piecowego, który jest rozpuszczalny w żużlach. Oczywiście ani topnik, ani popiół z paliwa nie mogą wpływać na proces odzyskiwania cynku, ponieważ nie są one rozpuszczalne w żużlach utworzonych z zawierającej zwykle cynk spieczonej skały płonnej, zanim żużle te nie zaczną się topić, chyba że takie dodatki mają temperaturę topnienia niższą niż temperatura topnienia spieczonej skały płonnej.

Temperatura krzepnięcia lub temperatura likwidusu żużli spuszczonych z pieca, nazwane w dalszej części opisu żużlami końcowymi, nie jest ważna. Wymagane jest, aby żużle końcowe mogły wypływać z pieca swobodnie. Z tego względu jest pożądane, aby temperatura spuszczonych żużli była wyższa, niż ich temperatura krzepnięcia lub temperatura likwidusu, jakkolwiek nie jest to rzeczą zasadniczą. Obecność np. 10% kryształów zawieszonych w żużlach końcowych nie wymaga zabezpieczenia przed wpływem ich z pieca swobodnym strumieniem.

Jednak wytwarza się zupełnie inna sytuacja, gdy jest wymagany spust żużli z pieca do otwartego garu lub do osadzacza, gdzie następuje osadzanie ołowiu i roztworu siarczków, które są gromadzone osobno. Po pierwsze żużle winny

być możliwie długo w stanie płynnym, to znaczy muszą one być w stanie spadania kropeł o temperaturze zapobiegającej natychmiastowe ich krzepnięcie. Po drugie żuźle nie muszą być „kleiste” lub zawierać zawieszone cząstki stałe, które utrudniają osadzanie się małych kropeł roztopionych siarczków lub koagulacji, powodującej tworzenie się większych kropeł. Zatem żuźle winny być całkowicie roztopione i najlepiej o temperaturze o 50—100°C powyżej ich temperatury krzepnięcia lub likwidusu. Jednocześnie końcowe żuźle i inne związki chemiczne winny być dobrane tak, aby uzyskać dobre oddzielenie cynku, jak już zostało omówione w poprzednich trzech usięgach; mając wysoką temperaturę solidusu wykazują one ogólnie biorąc, również wysoką temperaturę likwidusu.

Wynalazek dotyczy sposobu przeróbki żużli spuszcanych z pieca przedmuchowego do przetwarzania mieszaniny tlenków miedzi, ołowiu i cynku, które zawierają dodatek topnika, obniżającego temperaturę likwidusu żużli w celu ułatwienia rozdzielania roztworu siarczków i żużli mianowicie w otwartym garze.

Wynalazek dotyczy następnie sposobu opisanego wyżej, według którego dodaje się do namiaru pieca nie alkalicznego topnika w postaci kawałków, posiadającego wystarczająco wysoką temperaturę topnienia, aby mógł on przejść przez piec w stanie zasadniczym niestopionym, aż zostanie zmieszany ze spieczoną skałą płonną w roztopionych żuźlach w przestrzeni poniżej poziomu dysz.

Taki dodatek topnika nie wpływa ujemnie na odzyskiwanie cynku, o ile zostanie on zmieszany ze spieczoną skałą płonną, ponieważ topniki o niższej temperaturze likwidusu mają zwykle również niższą temperaturę solidusu, stosuje się topnik o wysokiej temperaturze topnienia. Skuteczność takiego dodawania topnika w temperaturze likwidusu mieszaniny żużli i topnika zależy od składu chemicznego żużli i od ilości użytego topnika. Odpowiednim topnikiem okazała się krzemionka lub tlenek glinu w postaci kawałków lub tlenek żelaza lub żelazo lub też ich mieszaniny.

Korzystnie jest użyć żelazo w postaci złomu, ponieważ żelazo towarzyszy redukcji tlenku cynku w żuźlach; dodatek hematytu lub magnetytu mógłby spowodować zwiększenie zawartości w piecu dwutlenku węgla. Takie zwiększenie dwutlenku węgla mogłoby wpływać niekorzystnie na odzyskiwanie cynku.

Topniki zawierające alkale lub topniki o temperaturze topnienia poniżej 1100°C nie są odpowiednie w tym sposobie. Topnik winien być

w postaci kawałków, a nie sproszkowany w celu stosunkowo szybkiego przeprowadzenia go przez piec i zmieszania ze spieczoną skałą płonną zasadniczo tylko w roztopionych żuźlach poniżej poziomu dysz. Korzystnie jest z tego samego względu, aby topnik był dodawany osobno za pomocą odpowiedniego urządzenia załadowczego.

Podczas działania pieca kierunek przepływu ładunku piecowego jest zwykle pionowy z góry na dół przy tylko nieznacznym bocznym ruchu materiałów wsadowych, gdy doprowadza się materiały z jednej strony głównej masy (mieszanina spiekana, koks itp.) występuje tu bardzo słabe dążenie mieszania się kawałków topnika z materiałami wsadowymi przez przesuw poprzeczny.

Według najkorzystniejszej postaci wykonania wynalazku kawałki topnika mogą być ładowane do pieca z góry za pomocą osobnego urządzenia załadowczego umieszczonego z jednej strony pieca, najlepiej bezpośrednio ponad otworem spustowym żużli. Więc topnik może wędrować zasadniczo wzdłuż jego wysokości bez niebezpieczeństwa pośredniego mieszania się z materiałami wsadowymi, a zatem bez szkodliwego wpływu na proces w piecu. Jest on jednak ogrzewany do temperatury wystarczająco wysokiej, aby ułatwić rozpuszczenie go w roztopionej spieczonej, skale płonnej. Dalszym czynnikiem, służącym do oddzielania topnika od wsadu w piecu jest to, że topnik jest wprowadzany do pieca tylko okresowo i w różnym czasie niż główne materiały wsadowe.

Topnik może być dodany również do żużli w otwartym garze po spuszczeniu ich z pieca. W takich okolicznościach korzystniej jest, gdy otwarty gar ma takie wymiary, aby mógł zawierać całkowitą ilość materiałów otrzymywanych z jednego spustu, ponieważ dodany topnik winien być równomiernie rozpuszczony i rozdzielony w żuźlach. Ponadto pożądané jest, aby taki otwarty gar mógł być ogrzewany tak, ażeby wyrównać zarówno straty ciepła w oczekiwaniu, aż topnik zostanie rozpuszczony i rozdzielony w żuźlach, jak również ciepło utajone oraz ciepło topienia i mieszania topnika. Rodzaj topnika dodawanego do otwartego garu nie jest ograniczony do materiałów o wysokiej temperaturze topnienia ani koniecznością stosowania go w postaci kawałków, co jest wymagane w przypadku dodawania topnika do pieca. Mogą być korzystnie stosowane materiały alkaliczne jak szpat polry, soda lub szpat fluorowy. Wynalazek będzie teraz opisany w następującym przykładzie.

Przykład

W celu lepszego przedstawienia wynalazku użyto spieków, zawierających 30—40% Zn, 10%,

Pb, 1 — 10% Cu i różne ilości składników skały płonnej. Spieki takie topi się z koksem obliczając skład chemiczny żużli końcowych i ustalając temperaturę likwidusu. Podobne obliczenia wykonuje się dla przypadku, gdy topnik dodaje się do namiaru pieca w ilości 1 lub 2% ciężaru spieków. Ze względów obliczeniowych przyjmujemy stałą zawartość cynku w spiekach wynoszącą 37%, a ilość koksu we wsadzie taką, aby stosunek Zn/C (w paliwie) wynosił 1,30 oraz skład chemiczny popiołu koksu wynosił (procentowo w stosunku do C zawartego w koksie) 4,10% SiO₂, 2,90% Al₂O₃, 1,00% FeO i 0,40% CaO.

Takie obliczenia ze względu na zespół spieków i składu chemicznego żużli ilustruje, że dodatki krzemionki, a w niektórych przypadkach krzemionki i żelaza, w ilości 5—10% ciężaru żużli obniża temperaturę krzepnięcia żużli do

temperatury, ponad którą i przy której zaczynają topić się wstępnie spieczona skała płonna. Zatem żużle, z których oddziela się roztwór siarczków zawierających miedź są całkowicie roztopione w temperaturze możliwie 100°C powyżej temperatury krzepnięcia żużli.

Inne obliczenia wspomnianego wyżej składu wskazują, że inne dodatki, np. tlenek żelaza lub tlenek glinu nie wywierają znacznego wpływu lub nie podnoszą temperatury likwidusu. Żużle zawierające dodatek tlenku żelaza lub tlenku glinu mogą obniżyć temperaturę likwidusu. Ilość takich żużli może zwiększać się np. gdy popiół paliwa ma skład chemiczny i objętość różną, niż żużli podanych w przykładzie. Wyniki obliczeń podane w zamieszczonej niżej tabeli.

Możliwe są różne odmiany nieprzekraczające zakresu wynalazku.

Przykład	Skład chemiczny spieków					Spieczona skała płonna		Kończące żużle likwidus (bez dodatku topnika)	Dodano topnika			Dodano typnika		
	Całkowite żelazo jako FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Solidus	Likwidus		% spieków	% żużla	Likwidus	% spieków	% żużla	Likwidus
A	13.1	8.0	4.3	7.3	0	1275	1400	1350	1% SiO ₂	2.8	1310	2% SiO ₂	5.7	1300
B	3.2	8.6	7.5	3.0	0	1300	1340	1280	1% SiO ₂ 1% FeO	8.1	1250	2% SiO ₂ 2% FeO	16.2	1200
C	5.8	7.3	5.5	0	0	1223	1500	1210	1% SiO ₂ 1% FeO	9.5	1180	2% SiO ₂ 2% FeO	19.0	1170
D	9.8	9.3	6.5	1.6	0	1160	1350	1230	1% SiO ₂ 1% FeO	6.8	1230	2% SiO ₂ 2% FeO	12.6	1200
E	8.9	6.6	4.5	0.6	0	1155	1400	1210	1% SiO ₂	4.5	1170	2% SiO ₂	9.1	1160
F	12.2	10.3	8.0	2.6	0	1210	1270	1270	1% SiO ₂	2.8	1250	2% SiO ₂	5.6	1210
G	5.7	6.4	4.5	2.2	0	1240	1390	1270	1% SiO ₂	4.7	1240	2% SiO ₂	9.5	1160
H	12.1	5.3	5.0	1.1	0	1180	1245	1230	1% SiO ₂	3.9	1170	2% SiO ₂	7.8	1160
I	9.0	7.5	6.0	1.2	0	1150	1270	1210	1% SiO ₂	3.8	1170	2% SiO ₂	7.7	1120
J	9.8	7.3	5.6	2.7	2.4	1210	1350	1420	3% SiO ₂	9.9	1270			

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania miedzi z żużli otrzymanych z pieca przedmuchowego do wytapiania cynku z materiałów, zawierających tlenki miedzi, ołowiu i cynku, znamienny tym, że dodaje się topnika obniżającego temperaturę likwidusu żużli w celu ułatwienia oddzielenia roztworu siarczków od żużli.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że oddzielanie roztworów siarczków od żużli wykonuje się w otwartym garze.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że dodaje się topnika niealkalicznego w postaci kawałków do namiaru pieca i o temperaturze topnienia dość wysokiej, aby mógł być przeprowadzony przez piec w stanie zasadniczo niestopionym zanim nie zostanie zmieszany ze spieczoną skalą płonną w roztopionych żużlach poniżej poziomu dysz.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że topnik ładuje się w postaci kawałków za pomocą osobnego urządzenia załadowniczego,

umieszczonego z jednej strony wierzchołka pieca, najlepiej bezpośrednio ponad rynną spustową żużli.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że topnik dodaje się do żużli w otwartym garze po spuszczeniu żużli z pieca.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że dodaje się jako topnik krzemionkę lub tlenek glinu w postaci kawałków lub tlenek żelaza lub żelazo lub też ich mieszaninę.
7. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że jako topnik używa się materiał alkaliczny, jak np. szpat polny, sodę lub szpat fluorowy,

Metallurgical Processes Limited
The National Smelting
Company Limited

Metallurgical Development
Company

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy